



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 47 730 A 1**

②① Aktenzeichen: 195 47 730.8
②② Anmeldetag: 20. 12. 95
④③ Offenlegungstag: 26. 6. 97

⑤① Int. Cl. 6:
C 11 D 1/37
C 11 D 1/08
C 11 D 1/32
C 11 D 3/22
C 11 D 3/395
C 11 D 3/10
C 11 D 3/08
C 11 D 3/06
C 11 D 3/386

DE 195 47 730 A 1

⑦① Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Blum, Helmut, 40495 Düsseldorf, DE; Härer, Jürgen,
Dr., 40597 Düsseldorf, DE; Nitsch, Christian, Dr.,
40591 Düsseldorf, DE; Jeschke, Peter, Dr., 41468
Neuss, DE

⑤④ Schwachalkalische Geschirreinigungsmitel und Builderkombination für Wasch- und Reinigungsmittel

⑤⑦ Bei einem schwachalkalischen Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr auf Basis von Natriumcitrat, Alkali(hydrogen)carbonaten und einem Bleichsystem, das in 1 gewichtsprozentiger wäßriger Lösung einen pH-Wert von 8 bis kleiner 10 aufweist, sollte das Calciumbindevermögen der Builderkombination erhöht werden; dies gelang dadurch, daß man das Trinatriumcitrat anteilsweise durch einen wäßrigen Naturstoff, ausgewählt aus der Gruppe Mono- und/oder Disaccharide, Zuckersäuren und Proteinhydrolysate ersetzt.

DE 195 47 730 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue, schwachalkalische Mittel für das maschinelle Geschirrspülen und eine Builderkombination für Wasch- und Reinigungsmittel.

- 5 Schwachalkalisch Mittel für das maschinelle Geschirreinigen sind an sich bekannt. Sie enthalten im wesentlichen Peroxyverbindungen als Bleichmittel, Enzyme als Reinigungsverstärker, Pentaalkalitriphosphate und Alkalisilikate als Gerüstsubstanzen, nichtionische Tenside und Alkalicarbonate als Puffersubstanz. Ihr pH-Wert liegt bei der Anwendung unter 11, kann aber auch bei 7 liegen (vgl. FR 1 544 393, US 4 162 289, EP 135 226, EP 135 227). Man ist also bisher von im Prinzip alkalisch reagierenden Verbindungen ausgegangen und hat durch
10 geeignete Kombinationen und Zusätze den pH-Wert von bis dahin üblicherweise mehr als 11 entsprechend gesenkt.

- In der internationalen Anmeldung WO 92/09680 wird ein Verfahren zur Herstellung von phosphatfreien maschinellen Geschirrspülmitteln in Granulatform beschrieben, die als Builder ein organisches Salz, beispielsweise Trinatriumcitrat, Carbonate und Silikate, ein Bleichsystem und Enzyme enthalten. Das Geschirrspülmittel
15 wird durch einen speziellen Granulierungsprozeß hergestellt.

- In der japanischen Patentanmeldung JP-A1-146998 (1989) wird ein Reinigungsmittel für den Einsatz in Geschirrspülgeräten beschrieben, das 1 bis 30 Gewichtsprozent einer Peroxoverbindung sowie 10 bis 30 Gewichtsprozent Oxosäuresalze und/oder Aminopolycarbonsäuresalz enthält und phosphatfrei ist. Die japanische Anmeldung stellt sich dabei die Aufgabe von Lebensmitteln herrührende Gerüche, wie Fischgeruch, zu unterdrücken.
20

- Aus der deutschen Patentanmeldung DE 42 32 170 ist ein schwachalkalisches Mittel für das maschinelle Reinigen von Geschirr bekannt, bei dem als wesentliche Komponenten Natriumcitrat, Alkalihydrogencarbonat, ein Bleichmittel, ein Bleichaktivator und Enzyme enthalten sind und das in 1prozentiger wäßriger Lösung einen pH-Wert zwischen 8 und etwa 10 aufweist.

- 25 Vor dem Hintergrund dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, die Fähigkeit derartiger Mittel Calciumionen zu komplexieren, zu steigern. Eine weitere Aufgabe besteht darin, ein spezielles Buildersystem, das zum Beispiel in solchen niederalkalischen Mitteln eingesetzt werden kann, und ein erhöhtes Calciumbindevermögen aufweist, bereitzustellen.

- Gegenstand der Erfindung ist somit ein schwachalkalisches Mittel für das maschinelle Geschirrspülen auf Basis von Natriumcitrat, Alkalihydrogencarbonat, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gewünschtenfalls Enzymen, welches in 1gewichtsprozentiger wäßriger Lösung einen pH-Wert zwischen 8 und 10, vorzugsweise 9 bis 9,5 aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß das Trinatriumcitrat anteilsweise durch einen wasserlöslichen Naturstoff, ausgewählt aus der Gruppe Mono- und/oder Disaccharide, Zuckersäuren und/oder Proteinhydrolysate ersetzt ist.
30

- Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch eine Builderkombination für Wasch- und Reinigungsmittel, bestehend aus 95 bis 60 Teilen Trinatriumcitrat und 5 bis 40 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen Naturstoffes, ausgewählt aus der Gruppe Mono- und/oder Disaccharide, Zuckersäure und/oder Proteinhydrolysat.

- Erfindungsgemäß wird daher vorgeschlagen, ausgewählte wasserlösliche Naturstoffe in Abmischung mit Trinatriumcitrat als Builder einzusetzen. Diese ausgewählten wasserlöslichen Naturstoffe zeigen selbst keine oder nur schwache Fähigkeiten, Calciumionen in wäßriger Lösung zu komplexieren. Bevorzugt werden bis 60 Prozent, besser bis 50 oder nur bis 40 Prozent und insbesondere bis 25 Prozent, jedoch mindestens 5 Prozent, vorzugsweise 10 Gewichtsprozent des Trinatriumcitrats durch diese wasserlöslichen Naturstoffe ersetzt.
40

- Eine erste Klasse von wasserlöslichen Naturstoffen sind die Mono- bzw. Disaccharide, wobei Glucose und Disaccharide aus Glucose und anderen Zuckern bevorzugt sind. Verwendet werden können somit Fructose, Galactose, Mannose, Gulose, Sacharose, Lactose oder Maltose und deren gewünschtenfalls gemischte Disaccharide. Die Mono- und Disaccharide können in Form der natürlich vorkommenden optischen Isomeren, aber auch in racemischer Form eingesetzt werden.
45

- Als weitere ausgewählte Naturstoffe können Zuckersäuren eingesetzt werden. Diese leiten sich von den vorgenannten Monosacchariden dadurch ab, daß die Aldehydfunktion zur Carbonsäure oxidiert ist. Besonders bevorzugt ist die Gluconsäure.
50

- Als wasserlösliche Naturstoffe können weiterhin hydrolysierte Proteine eingesetzt werden. Dabei hat sich gezeigt, daß im Sinne der Erfindung Gelatine eine besondere Bedeutung zukommt. Als Gelatine werden hier Hydrolysate von collagenhaltigen Materialien, wie zum Beispiel Schweineschwarten eingesetzt mit einem Molekulargewicht von 1500 bis ca. 500 000. Eingesetzt werden können sowohl die Typ A-Gelatinen als auch die Typ B-Gelatinen. Bevorzugt sind jedoch niedermolekulare Produkte mit guter Wasserlöslichkeit. Dabei ist es bevorzugt, die Gelatine in Pulverform mit Restwassergehalten von 5 bis 13 Gewichtsprozent einzusetzen und mit anderen Substanzen gleichmäßig zu vermischen.
55

- Als Natriumcitrat kommen wasserfreies Trinatriumcitrat bzw. vorzugsweise Trinatriumcitratdihydrat in Betracht. Trinatriumcitratdihydrat kann als fein- oder grobkristallines Pulver eingesetzt werden.

- 60 Der Gehalt an Trinatriumcitrat bzw. an Trinatriumcitratdihydrat beträgt etwa 20 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 30 bis 50 Gewichtsprozent.

- Das Alkalihydrogencarbonat ist vorzugsweise Natriumbicarbonat. Das Natriumbicarbonat soll vorzugsweise in grober kompakterter Form mit einer Korngröße in der Hauptfraktion zwischen etwa 0,4 bis 1,0 mm eingesetzt werden. Sein Anteil am Mittel beträgt etwa 5 bis 50, vorzugsweise etwa 25 bis 40 Gew.-%.

- 65 Als Bleichmittel sind seit einiger Zeit vorzugsweise Aktivsauerstoffträger übliche Bestandteile von Reinigungsmitteln für Haushalt-Geschirrspülmaschinen (HGSM). Dazu gehören in erster Linie Natriumperboratmono- und -tetrahydrat sowie Natriumpercarbonat. Wegen der Schüttgewichtssteigerung wird kompaktiertes Natriumperboratmonohydrat bevorzugt. Aber auch der Einsatz von beispielsweise mit Borverbindungen stabili-

siertem Natriumpercarbonat (deutsche Offenlegungsschrift 33 21 082) hat Vorteile, da sich dieses besonders günstig auf das Korrosionsverhalten an Gläsern auswirkt. Da Aktivsauerstoff erst bei erhöhten Temperaturen von allein seine volle Wirkung entfaltet, werden zu seiner Aktivierung bei ca. 60°C, den ungefähren Temperaturen des Reinigungsprozesses in der HGSM, sogenannte Bleichaktivatoren eingesetzt. Als Bleichaktivatoren dienen bevorzugt TAED (Tetraacetylenhydriammin), PAG (Pentaacetylglucose), DADHT (1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin) und ISA (Isatosäureanhydrid). Überdies kann auch der Zusatz geringer Mengen bekannter Bleichmittelstabilisatoren wie beispielsweise von Phosphonaten, Boraten bzw. Metaboraten und Metasilikaten zweckdienlich sein. Der Anteil an Bleichmittel im gesamten Mittel beträgt etwa 2 bis 20, vorzugsweise etwa 5 bis 10 Gew.-%, der des Bleichaktivators etwa 1 bis 8, vorzugsweise etwa 2 bis 6 Gew.-%.

Zur besseren Ablösung Eiweiß- bzw. Stärke-haltiger Speisereste können Enzyme wie Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen eingesetzt werden, beispielsweise Proteasen wie BLAP® 140 der Firma Henkel; Optimase® -M-440, Optimase® -M-330, Opticlean® -M-375, Opticlean® -M-250 der Firma Solvay Enzymes; Maxacal® CX 450.000, Maxapem® der Firma Ibis, Savinase® 4,0 T 6,0 T 8,0 T der Firma Novo oder Experase® T der Firma Ibis und Amylasen wie Termamyl® 60 T, 90 T der Firma Novo; Amylase-LT® der Firma Solvay Enzymes oder Maxamyl® P 5000, CXT 5000 oder CXT 2900 der Firma Ibis, Lipasen wie Lipolase® 30 T der Firma Novo, Cellulasen wie Celluzym® 0,7 T der Firma Novo Nordisk. Ihre Mengen im gesamten Mittel liegen jeweils bei etwa 0,2 bis 4, vorzugsweise bei etwa 0,5 bis 1,5 Gew.-%.

Man kann den erfindungsgemäßen Mitteln auch noch Alkalicarbonat als Alkaliträger zusetzen. Wenn die Reiniger kennzeichnungsfrei bleiben sollen, muß man sich dabei aber an die EG-Zubereitungsrichtlinien für Wasch- und Reinigungsmittel halten. Die einsetzbare Menge liegt bei etwa 0 bis etwa 20, vorzugsweise bei etwa 7 bis 12 Gew.-%. Setzt man natürlich vorkommendes $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{NaHCO}_3$ (Trona/Firma Solvay) ein, so muß man die Einsatzmenge gegebenenfalls verdoppeln. Zur Korrosionsinhibierung des Spülguts, insbesondere Aluminium, Aufglasurdekors und Gläsern, kann zweckmäßigerweise Natriumdisilikat ($\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$) zugesetzt werden. Die Mengen brauchen nur gering zu sein und liegen bei 0 bis etwa 10, vorzugsweise bei 0 bis etwa 4 Gew.-%.

Werden deutlich höhere Gehalte an Soda oder Disilikat wie etwa 10 bzw. 5 Gew.-% eingesetzt, steigt der pH-Wert der 1%igen Reinigerformulierung über den angestrebten schwach alkalischen Bereich von etwa 9,0 bis 9,5. In diesem Fall kann eine Substitution von Natriumhydrogencarbonat gegen Citronensäure in Mengen von 0 bis etwa 15 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0 bis 8 Gew.-% erfolgen.

Ein Zusatz von nativen oder synthetischen Polymeren ist nicht erforderlich, er kann jedoch bei Reinigungsmitteln, die für den Einsatz in Hartwasserregionen bestimmt sind, bis maximal etwa 12, vorzugsweise etwa 3 bis 8 Gew.-% erfolgen. Zu den nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. Deutsche Patentanmeldung P 42 28 786.3) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure etwa der Firmen Cygnus bzw. SRCHEM.

Als synthetisches Polymer wird vorzugsweise das bewährte pulverförmige Poly(meth)acrylat mit einem Aktivsubstanzgehalt von etwa 92–95 Gew.-% und/oder ein granulares alkalisches Reinigungsadditiv auf Basis von Natriumsalzen von homopolymeren bzw. copolymeren (Meth)acrylsäuren eingesetzt, das Gegenstand der deutschen Offenlegungsschrift 39 37 469 ist. Dieses besteht aus:

- (a) 35 bis 60 Gew.-% an Natriumsalzen mindestens einer homopolymeren bzw. copolymeren (Meth-)Acrylsäure,
- (b) 25 bis 50 Gew.-% Natriumcarbonat (wasserfrei gerechnet),
- (c) 4 bis 20 Gew.-% Natriumsulfat (wasserfrei gerechnet) und
- (d) 1 bis 7 Gew.-% Wasser,

vorzugsweise aus

- (a) 40 bis 55 Gew.-%, insbesondere 45 bis 52 Gew.-%,
- (b) 30 bis 45 Gew.-%, insbesondere 30 bis 40 Gew.-%,
- (c) 5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 10 Gew.-% und
- (d) 2 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 5 Gew.-% der vorstehend genannten Verbindungen.

Die Poly(meth)acrylate können als Pulver bzw. als 40%ige wäßrige Lösung, vorzugsweise aber in granulierter Form eingesetzt werden. Zu den brauchbaren Polyacrylaten gehören Alcosperse® der Firma Alco: Alcosperse® 102, 104, 106, 404, 406; Acrysol® der Firma Norssohaas: Acrysol® A 1N, LMW 45 N, LMW 10 N, LMW 20 N, SP O2N, Norasole® WL1, WL2, WL3, WL4, Degapas® der Firma Degussa; Good-Rite® K-XP 18 der Firma Goodrich. Auch Copolymere aus Polyacrylsäure und Maleinsäure (Poly(meth)acrylate) können eingesetzt werden, beispielsweise Sokalane® der Firma BASF: Sokalan® CP 5, CP 7; Acrysol® der Firma Norssohaas: Acrysol® QR 1014, Alcosperse® der Firma Alco: Alcosperse® 175; granulares alkalisches Reinigungsadditiv nach DE 39 37 469.

Den erfindungsgemäßen Mitteln können gegebenenfalls auch noch nichtionische Tenside zugesetzt werden, die der besseren Ablösung fetthaltiger Speisereste, als Netzmittel und als Granulierhilfsmittel dienen. Ihre Menge beträgt dann 0 bis etwa 4, vorzugsweise etwa 1 bis 2 Gew.-%. Üblicherweise werden extrem schaumarme Verbindungen eingesetzt. Hierzu zählen vorzugsweise C_{12} – C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten im Molekül. Man kann aber auch andere als schaumarm bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C_{12} – C_{18} -Alkylpolyethylenglykol-polybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül, endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykollmischether sowie die zwar schäumenden, aber ökologisch attraktiven

C₈—C₁₀-Alkylpolyglucoside und/oder C₁₂—C₁₄-Alkylpolyethylenglykole mit 3—8 Ethylenoxidentheiten im Molekül mit einem Polymerisierungsgrad von etwa 1—4, diese dann zusammen mit 0 bis etwa 1, v rzugsweise 0 bis etwa 0,5 Gew.-%, bezogen auf das fertige Reinigungsmittel, an Entschäumungsmitteln wie z. B. Silikonöle, Gemische aus Silikonöl und hydrophobierter Kieselsäure, Paraffinöl/Guerb talkohlen, Bisstearylsäurediamid, 5 hydrophobierter Kieselsäure und sonstige w itere b kannte im Handel erhältliche Entschäumer. C₈—C₁₀-Alkylpolyglucosid mit inem Polymerisierungsgrad von etwa 1—4 kann ingesetzt werd n. Es sollte ein gebleichte Qualität verwendet werden.

Schließlich kann man den Mitteln noch sonstige hierfür übliche Bestandteile zusetzen wie beispielsweise Farb- und Duftstoffe.

10 Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel können gegebenenfalls die Natriumsalze von homo- bzw. copolymeren (Meth-)acrylsäuren (als Polymer) mit Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat in einem beliebigen Mischer, beispielsweise in einem Pflugscharmischer vorgelegt und anschließend unter Zugabe von Flüssigkeiten wie Wasser, einem nichtionischen Tensid oder flüssigem Poly(meth)acrylat agglomerierend granuliert, das so erhaltene Granulat gegebenenfalls in einer zweiten Granulationsstufe auf eine gleichmäßige Kornverteilung 15 eingestellt, es unter Bewegung in einem Warmluftstrom getrocknet, Fein- und Grobteile abgesiebt und anschließend mit einem Bleichmittel sowie gegebenenfalls einem Bleichaktivator, einem Bleichstabilisator, Duftstoff, Enzymen, nichtionischen Tensiden, Trinatriumcitratdihydrat und/oder Farbstoffen vermischt werden.

Das Trinatriumcitratdihydrat kann auch bereits in der ersten Granulationsstufe zugesetzt werden.

Da der Alkalicarbonat-Gehalt die Alkalität des Produktes stark beeinflusst, muß die Trocknung so durchgeführt werden, daß der Bicarbonat-Zerfall des Natriumbicarbonats zu Natriumcarbonat möglichst gering (od r 20 zumindest möglichst konstant) ist. Ein zusätzlich durch die Trocknung entstehender Natriumcarbonat-Anteil müßte nämlich bei der Formulierung der Granulat-Rezeptur berücksichtigt werden. Niedrige Trocknungstemperaturen wirken dabei nicht nur dem Natriumbicarbonat-Zerfall entgegen, sondern erhöhen auch die Löslichkeit des granulierten Reinigungsmittels bei der Anwendung. Vorteilhaft ist daher beim Trocknen eine Zulufttemperatur, die einerseits zur Vermeidung des Bicarbonat-Zerfalls so gering wie möglich sein sollte und die 25 andererseits so hoch wie nötig sein muß, um ein Produkt mit guten Lagereigenschaften zu erhalten. Bevorzugt ist beim Trocknen eine Zulufttemperatur von ca. 80°C. Das Granulat selbst sollte nicht auf Temperaturen über etwa 60°C erhitzt werden. Im Gegensatz zum Herstellungsverfahren ist der Zerfall des Natriumbicarbonats bei der späteren Anwendung im Reinigungsverfahren in der Geschirrspülmaschine durchaus erwünscht, denn 30 hierdurch wird die Alkalität der Flotte und somit deren Reinigungsleistung gesteigert. Die in situ-Bildung von Natriumcarbonat (augenreizend und hautreizend) aus Natriumhydrogencarbonat (nicht reizend) entschärft Gefahren für den Verbraucher, z. B. bei nicht bestimmungsgemäßer Benutzung durch Kinder.

Die Erfindung betrifft weiterhin eine Builderkomponente, die wie aufgezeigt, in schwachalkalischen Reinigungsmitteln, aber auch in anderen Zubereitungen zum Waschen und Reinigen mit Erfolg eingesetzt werden 35 kann. Diese Builderkomponente besteht aus Trinatriumcitrat, insbesondere Trinatriumcitratdihydrat und einer und mehrerer der vorgenannten wasserlöslichen Naturstoffe, wobei 5 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 10 bis 40 Gewichtsprozent und insbesondere 10 bis 25 Gewichtsprozent des Trinatriumcitrats durch die wasserlöslichen Naturstoffe ersetzt sind. Die Builderkomponente kann in feste, aber auch flüssige Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden und entfaltet optimale Wirksamkeit im pH-Bereich zwischen 8 und weniger als 10.

40 Die vorliegende Erfindung wird nunmehr weiter durch Ausführungsbeispiele erläutert. Als Modell für die verbesserte Verhinderung der Calcitfällung diente der Hampshire-Test.

Hierbei wurde zunächst die Calcit-inhibierende Leistung einer Builderkombination aus Citrat zusammen mit dem Cobuilder Glucose sowie dem Cobuilder Gelatine bei üblichen pH-Werten dieser Mittel von 9 bis 9,5 und bei einer üblichen Temperatur von 60°C bestimmt. Hierzu wurden 1 g Citronensäure, eingesetzt als wasserfreie 45 Säure, sowie die erfindungsgemäß eingesetzten Substanzen in etwa 80 ml vollentsalztem Wasser gelöst, die Lösung in 2molarer Natronlauge auf den pH-Wert 9,0 bis 9,5 eingestellt und nach Zugabe von 10 ml 2prozentiger Natriumcarbonatlösung unter Konstanthaltung des pH-Wertes eine Calciumchloridlösung (36,8 g Calciumdichloriddihydrat pro Liter) zugetropft, bis eine schwach permanente Trübung in Folge Calcitfällung erhalten wurde. Der Trübungspunkt wurde mit Hilfe eines Lichtleiterphotometers ermittelt.

50 Die nachstehende Tabelle 1 zeigt das Calciumcarbonatbindevermögen von Glucose-Citronensäure-Mischungen bei 60°C. Als Vergleich wurden auch die Werte des Calciumbindevermögens von reiner Glucose und von Citronensäure allein jeweils bei einem pH-Wert von 9,0 bis 9,5 gemessen.

Tabell 1

Calciumbindevermögen von Citronensäure, Glucose und Citronensäure-Glucose-Mischungen

Substanz	Trinatriumcitrat berechnet als Citronensäure [%]	Glucose [%]	pH	mg CaCO ₃ /g Substanz	
1#	100	-	9,0	377	15
2#	100	-	9,5	250	
3#	-	100	9,0	15	
4#	-	100	9,5	6	20
5##	90	10	9,0	419	
6##	90	10	9,5	266	
7##	75	25	9,0	396	25

= Vergleichsversuch

= erfindungsgemäße Mischungen

In der vorstehenden Weise wurden auch die Meßwerte für das Calciumbindevermögen für Mischungen aus Citronensäure und Gelatine wiederum bei 60°C und pH-Werten von 9 bzw. 9,5 gemessen. Die hierbei erhaltenen Daten sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Als Gelatine wurde eine Gelatine nach DAB 10 eingesetzt.

Tabelle 2

Calciumbindevermögen von Citronensäure, Gelatine und Citronensäure-Gelatine-Mischungen

Substanz	Trinatriumcitrat berechnet als Citronensäure [%]	Gelatine [%]	pH	mg CaCO ₃ /g Substanz
1#	100	-	9,0	377
2#	100	-	9,5	250
7##	99	1	9,0	532
8##	99	1	9,5	268
9##	95	5	9,0	557
10##	95	5	9,5	286
11##	90	10	9,0	561
12##	90	10	9,5	335
13##	89	11	9,0	536
14##	89	11	9,5	348
15##	75	25	9,0	568
16##	75	25	9,5	354

#, ## siehe Tabelle 1

Wie sich aus der vorstehenden Tabelle ergibt, kann bereits durch einen geringen Zusatz an Gelatine das Calciumkomplexierungsvermögen von Citronensäure erheblich verbessert werden, insbesondere bei einem niederen pH-Wert von 9,0.

Patentansprüche

1. Schwachalkalisches Mittel für das maschinelle Geschirrspülen auf Basis von Natriumcitrat, Alkalihydrogencarbonat, Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gewünschtenfalls Enzymen, welches in 1gewichtsprozentiger wäßriger Lösung einen pH-Wert zwischen 8 und 10, vorzugsweise 9 bis 9,5 aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß das Trinatriumcitrat anteilsweise durch einen wasserlöslichen Naturstoff, ausgewählt aus der Gruppe

- Mono- und/oder Disaccharide,
- Zuckersäuren und
- Proteinhydrolysate

ersetzt ist.

2. Schwachalkalisches Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trinatriumcitrat gewichtsgleich durch 5 bis 40 Gewichtsprozent des wasserlöslichen Naturstoffes ersetzt ist.

3. Schwachalkalisches Mittel nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Builderbestandteile anteilsweise Silikate und/oder Phosphate, insbesondere Disilikate bzw. Pentanatriumtriphosphat zugegen ist.

4. Schwachalkalisches Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Zuckersäure Gluconsäure zugegen ist.

5. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Proteinhydrolysat hydrolytisch abgebautes Collagen, insbesondere Gelatine, vorhanden ist.

6. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Trinatriumcitrat in Mengen von 20 bis 60 Gewichtsprozent, insbesondere 30 bis 50 Gewichtsprozent, zugegen ist und als wasserfreies Trinatriumcitrat oder als Trinatriumcitratdihydrat eingesetzt wird.

7. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydrogencarbonat Natriumhydrogencarbonat in Mengen von 5 bis 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 25

bis 40 Gewichtsprozent, eingesetzt wird.

8. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichmittel Natriumperboratmonohydrat, -tetrahydrat oder Natriumpercarbonat in Mengen von 2 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise von 5 bis 15 Gewichtsprozent, insbesondere 5 bis 10 Gewichtsprozent, eingesetzt wird.

9. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Bleichaktivatoren in Mengen von 1 bis 8 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 6 Gewichtsprozent, zugegen sind, insbesondere Tetraacetylenhydriamin oder 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin.

10. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Komponenten mit Builderwirkung Alkalicarbonat, Alkalisilikat, vollsynthetische Polycarbonsäuren, carboxylgruppenhaltige Stärkederivate, Polyaminosäuren oder dergleichen zugegen sind.

11. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich nichtionische Tenside enthält.

12. Schwachalkalisches Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu 4 Gewichtsprozent, vorzugsweise etwa 0,5 bis 1,5 Gewichtsprozent, Enzyme, insbesondere Amylasen, Proteasen, Lipasen oder Cellulasen zugegen sind.

13. Builderkombination für Wasch- und Reinigungsmittel, bestehend aus 95 bis 60 Teilen Trinatriumcitrat und 5 bis 40 Gewichtsteilen eines wasserlöslichen Naturstoffes, ausgewählt aus der Gruppe

- Mono- und/oder Disaccharide,
- Zuckersäure und/oder
- Proteinhydrolysat.

14. Builderkombination nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserlösliche Naturstoffe Glucose, Gluconsäure und/oder Gelatine eingesetzt werden.

- Leerseite -